

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP3244666

Publication date: 1991-10-31

Inventor: ISOZAKI OSAMU

Applicant: KANSAI PAINT CO LTD

Classification:

- international: *C08K3/10; C08K5/07; C08K5/10; C08L43/00; C08L43/04; C08L101/10; C08K3/00; C08K5/00; C08L43/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08K3/10; C08K5/07; C08K5/10; C08L43/04; C08L101/10*

- european:

Application number: JP19900042917 19900223

Priority number(s): JP19900042917 19900223

Report a data error here

Abstract of JP3244666

PURPOSE:To improve the storage stability by adding a stabilizing agent to a curable composition containing an alkoxysilane- and/or hydroxysilane- containing resin and a metal chelate compound.

CONSTITUTION:An alkoxysilane- and/or hydroxysilane-containing resin (A) (e.g. an acryloxypropyltrimethoxysilane polymer) is mixed with a metal chelate compound (B) [e.g. this (ethylacetoacetate)aluminum] and a stabilizing agent (C) to produce a curable composition. The stabilizing agent used is a compound capable of forming a stable keto-enol tautomer with the metal chelate compound, the examples including acetylacetone, ethyl malonate, and salicylaldehyde. The obtained curable composition can be stably stored for a long period of time and can be suitably used as a liquid paint, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-244666

⑬ Int. Cl.⁹ 分類記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成3年(1991)10月31日
 C 08 L 101/10 KAC 8016-4 J
 C 08 K 3/10
 5/07
 5/10
 C 08 L 43/04 LKA 8016-4 J
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 硬化性組成物

⑯ 特 願 平2-42917

⑰ 出 願 平2(1990)2月23日

⑱ 発 明 者 磯 崎 理 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式
会社内

⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. アルコキシシラン及び/又はヒドロキシシラン基含有樹脂及び金属キレート化合物を含有する組成物に、安定化剤を添加することを特徴とする硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は硬化性組成物に関する。

(従来の技術とその問題点)

従来アルコキシシラン及び/又はヒドロキシシラン基含有重合体にアルミニウムキレート化合物を配合してなる硬化性組成物は特開昭60-67553号公報で公知である。しかしながら、該硬化性組成物を長期貯蔵すると、該重合体の硬化反応が徐々に進行し、系が増粘、ゲル化を起こすという問題点が残されていた。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、長期貯蔵安定性に優れた硬化性組成物を開発するために鋭意研究を重ねた結果、安定化剤を配合するが貯蔵安定性が格段に向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明はアルコキシシラン及び/又はヒドロキシシラン基含有樹脂(以下、このものを「シラン基含有樹脂」と略す。)及び金属キレート化合物を含有する組成物に、安定化剤を添加することを特徴とする硬化性組成物に関する。

本発明におけるシラン基含有樹脂は、好ましくは一般式



(一般式において、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数1～5の炭化水素基、 R^3 は炭素数1～10の炭化水素基、 R^4 はOR⁵および/または炭素数1～6の炭化水素基である。)

で表わされるアクリル系シランモノマーの単独重合体もしくはこのものとその他の重合性をモノマー

特開平3-244666 (2)

との共重合体である。

上記一般式で示されるアクリル系シランモノマーにおいて、 $-R^1-$ （炭素数1～5の炭化水素基）としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、1, 2-, 1, 3-, 2, 3-ブチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基などがあり、 $-OR^2$ （ R^2 は炭素数1～10の炭化水素基）としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基などが好適である。また、 R^2 はその一部もしくは全部が前記 $-OR^2$ と同じであるか、もしくは炭素数1～6の炭化水素基である。具体的には、例えば、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリブトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリn-ブトキシシラン、アクリロキシテトラメチレントリブトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどがあげられ、このうち、特に、アクリロ

キシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリn-ブトキシシランが好適である。

また、上記アクリル系シランモノマーと共重合して使用できるその他の重合性モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸のアルキル（炭素数1～20）エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ラウリルなどのメタクリル酸のアルキル（炭素数1～20）エステル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどの水酸基含有重合性モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミ

ド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのアミド系重合性モノマー、ステレン、ステレン誘導体、酢酸ビニル、ビニルイソブチルエーテル、アクリロニトリル、ジビニルベンゼンなどがあげられるが、これらのみに限定されるものではない。

本発明においてシラン基含有樹脂として、アクリル系シランモノマーのみからなる重合体に比べて、他の重合性モノマーを共重合させたものが、形成した塗膜の物理的性質などにおいてすぐれており、共重合させる両者の割合は特に制限されないが、両者の合計重量にもとづいて、アクリル系シランモノマー3%以上、特に10～30%、他の重合性モノマー97%以下、特に90～70%の範囲が好ましい。これらの重合体は一般的な方法、条件で製造することができ、その数平均分子量は約3000～10000の範囲が好ましい。

本発明で用いる金属キレート化合物は、その分

子中に水酸基およびアルコキシ基を有さないことが必要である。なぜならば、水酸基、アルコキシ基が含まれていると前記シラン基含有樹脂の硬化反応速度が早すぎて、これらを混合してから使用するまでの時間が短く、塗膜の管理が困難となるので好ましくなく、しかも形成した塗膜の平滑性が劣化するものである。

本発明で用いる金属キレート化合物は好ましくはアルミニウムキレート化合物、チタニウムキレート化合物及びジルコニウムキレート化合物の少なくとも1種の化合物である。該金属化合物としては例えば特開平1-129060号公報記載のものが使用でき、具体的にはトリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（イソプロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（n-ブチルアセトアセテート）アルミニウム、モノニルアセトアセテート・ビス（アセチルアセトナト）ア

特開平3-244666 (3)

ルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（プロピオニルアセトナト）アルミニウム、アセチルアセトナト・ビス（プロピオニルアセトナト）アルミニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）チタニウム、テトラキス（n-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどが好適に挙げられる。

金属キレート化合物の配合量は、前記シラン系含有樹脂の固形分100重量部に対して0.01～30重量部程度とするのが適当である。この範囲より少ないと架橋硬化性が低下する傾向にあり、又この範囲より多いと硬化物中に残存して耐水性を低下させる傾向にあるので好ましくない。好ましい配合量は0.1～10重量部で、より好ましい配合量は1～5重量部である。

本発明で用いる安定化剤は、前記金属キレート化合物と安定なケト・エノール互変異性体とを構成

し得る化合物である。具体的にはβ-ジケトン類（アセチルアセト ~~ベン~~ゾイルアセトン、等）、アセト酢酸エステル類（アセト酢酸メチル等）、マロン酸エステル類（マロン酸エチル等）、及びβ位に水酸基を有するケトン類（ダイアセトンアルコール等）、β位に水酸基を有するアルデヒド類（サリチルアルデヒド等）、β位に水酸基を有するエステル類（サリチル酸メチル）等を使用することができる。

上記安定化剤の配合量は、前記金属キレート化合物固形分100重量部に対して約10～5000重量部、好ましくは約50～1000重量部の範囲である。配合割合が約10重量部より少ないと貯蔵安定性が劣り、逆に配合割合が約5000重量部より多くなると貯蔵安定性に対する向上効果が小さくなり、しかもこのものを多量に使用するので製品コストが高くなるという欠点があるので好ましくない。

本発明の組成物は、上記両成分を混合することによって得られ、これらを混合するにあたって適

常の塗料用有機溶剤を併用でき、さらに、着色原料、体質顔料、メタリック顔料、クレ止め剤、塗面調整剤などを必要に応じて配合することもできる。

本発明に係る硬化性組成物は特に液形の塗料として使用することが好適である。このものの貯蔵安定性は、例えば室温（20～30℃）で40日間を経過しても粘度上昇が殆ど認められないのである。したがって、該組成物の塗膜工程の管理は極めて容易に行なうことができる。

（実施例）

次に、本発明の実施例および比較例について説明する。

実施例1

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン20重量部、ステレン40重量部およびn-ブチルアクリレート40重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約30000）の固形分50重量%のトルエン溶液200重量部に、アルミニウムトリス（アセチル

アセテート）を30重量部配合し、均一に混合した後、更にアセチルアセトン20重量部を添加した。

実施例2

アクリロキシプロピルトリメトキシシラン10重量部およびn-ブチルメタクリレート80重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約15000）の固形分50重量%のキシレン溶液200重量部に、アルミニウムトリス（アセチルアセトン）を50重量部配合し、均一に混合した後、更にベンゾイルアセトン50重量部を添加した。

実施例3

メタクリロキシプロピルトリn-ブトキシシラン30重量部、メチルメタクリレート35重量部およびn-ブチルアクリレート35重量部からなるモノマー成分を共重合させてなる共重合体（数平均分子量約7000）の固形分50重量%のトルエン溶液200重量部に、アルミニウムトリス（メチルアセトアセテート）を10重量部配合

特開平3-244666 (4)

し、均一に混合した後、更にアセト酢酸メチル50重量部を添加した。

比較例1

実施例1におけるアルミニウムトリス（アセチルアセテート）30重量部をジメチルアミノノール5重量部及びアセチルアセトン20重量部を0重量部に代えた以外はすべて実施例1と同様に行なった。

比較例2

実施例3におけるアルミニウムトリス（メチルアセトアセテート）をエチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート及びアセト酢酸メチル50重量部を0部に代えた以外は実施例3と同様に行なった。

比較例3

実施例1におけるアルミニウムトリス（アセチルアセテート）30重量部をパラトルエンスルホン酸6重量部及びベンゾイルアセトン50重量部を0部に代えた以外は実施例1と同様に行なった。

性能試験結果

実施例および比較例で得た組成物に關し、その貯蔵安定性をおよびそれらを塗膜として形成された塗膜の性能について試験し、その結果は表-1に示したとおりである。

表-1

| 実 施 例 | 比 較 例 | | | 貯 蔵 安 定 性 (1) | ゲル分率 (2) | 塗 膜 状 態 (3) | 耐 水 性 (4) | 耐 アルカリ性 (5) | 耐 酸 性 (6) | 耐 溶 剤 性 (7) | 耐 腐 蝕 性 (8) | 耐 腐 蝕 性 (9) |
|-------|-------|------|------|---------------|----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | | | | | | | | | |
| | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 95 | 良好 | 良好 | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし |
| | 95 | 97 | 96 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし |
| | 95 | 98 | 98 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし |
| | 95 | 98 | 98 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし |
| | 95 | 98 | 98 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし | 異常なし |

(※1) 貯蔵安定性：各成分を均一に混合した組成物を容器に注入し、密閉して、30℃で40日間貯蔵した後の状態を観た。

(※2) 塗膜性能：粘度が上昇しないうちに各組成物をみねがき紙に乾燥膜厚が50μmになるように塗布し、温度20℃、湿度75%で7日放置した後の塗膜について各種の試験を行なった。

(※3) ゲル分率：室温湿度に保持したトルエンに単離試験を入れ、4時間抽出した後の不溶塗膜残存率（重量%）を観た結果である。

(※4) 塗膜状態：目視により観察した。

(※5) 耐水性：40℃の水浸水に168時間浸漬後の塗膜状態。

(※6) 耐アルカリ性：NaOH 10%（重量）水溶液（25℃）に24時間浸漬し、乾燥させた塗膜状態。

(※7) 耐酸性：HCl 5%（重量）水溶液（25℃）に24時間浸漬し、乾燥させた後の塗膜状態。

(※8) 耐腐蝕性：サンシャインウェザオメー

特開平3-244666 (5)

ター500時間後の塗面のツヤおよびフクレなどの有無について調べた。

(※9) 衝撃特性：デュボン衝撃試験器、500gのおもりを塗面に落下せしめ、塗膜にワレ、ハガレなどの異常発生が認められない最大落下距離。

特許出願人 (140) 関西ペイント株式会社